

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-304996

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
 C08F 20/36
 H01G 9/00
 H01G 9/035
 H01G 9/04
 H01G 9/042
 H01M 4/02
 H01M 10/40
 // H01M 6/16

(21)Application number : 2001-104629

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.04.2001

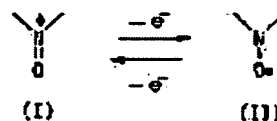
(72)Inventor : NAKAHARA KENTARO
 IWASA SHIGEYUKI
 SATO MASAHARU
 IRIYAMA JIRO
 MORIOKA YUKIKO

(54) ELECTRIC STORAGE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electric storage device having high energy density and usable in a large-current condition.

SOLUTION: This electric storage device includes a nitroxyl compound taking a nitroxyl cation part structure expressed by formula (I) in an oxidized state and taking a nitroxyl radical part structure expressed by formula (II) in a reduced state in a positive electrode, and uses a reaction carrying out the feeding and receiving of electrons between the two states and expressed by reaction formula (A) as the electrode reaction of the positive electrode.



反応式 (A)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-304996
(P2002-304996A)

(43)公開日 平成14年10月18日(2002.10.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームコード(参考)
H01M 4/60		H01M 4/60	4J100
C08F 20/36		C08F 20/36	5H024
H01G 9/00		H01G 9/00	5H029
9/035		9/04	334 5H050
9/04	334	H01M 4/02	C
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全11頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-104629(P2001-104629)

(22)出願日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

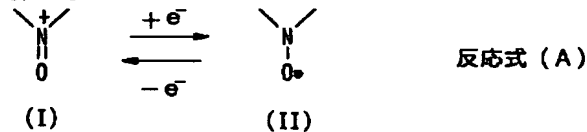
(54)【発明の名称】 蓄電デバイス

(57)【要約】

【課題】 本発明は、エネルギー密度が高く、大電流での使用が可能である新規な蓄電デバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 酸化状態において式(I)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式(II)で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式(A)で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイス。

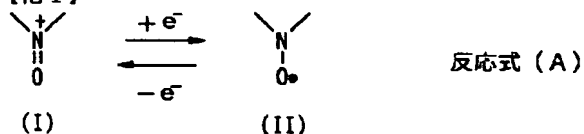
【化1】



【特許請求の範囲】

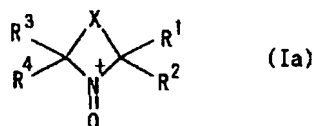
【請求項1】 酸化状態において式(I)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式(II)で示されるニトロキシラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式(A)で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイス。

【化1】

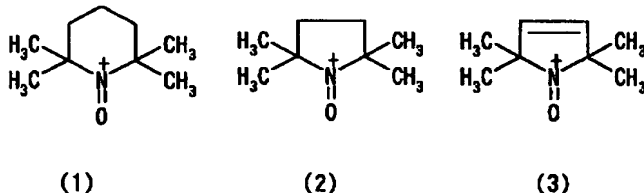


【請求項2】 前記ニトロキシル化合物は、酸化状態において一般式(Ia)で示される環状ニトロキシル構造を含む化合物である請求項1記載の蓄電デバイス。

【化2】



【式(Ia)中、R¹~R⁴はそれぞれ独立に炭素数1~



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エネルギー密度が大きく、一度に大電流を取り出すことができる蓄電デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられる高エネルギー密度かつ大電流の蓄電デバイスが求められている。中でも、正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度二次電池として種々の電子機器に利用されている。

【0003】 しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、電極反応の反応速度が小さいため、大きな電流を流すと電池性能が著しく低下する。そのため、小型電子機器に利用した場合には、長い充電時間が必要となり、また、電気自動車のような大電流を必要とするデバイスには利用されなかった。

【0004】 一方、電極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタは、大電流を流すことが可能であり、サイクル特性も優れていることから、バックアップ電源や電気自

4のアルキル基を表し、Xは5~7員環を形成する2価の基を表す。ただし、式(Ia)は、それ自体低分子化合物であっても良く、またXがポリマーの側鎖の一部を構成することにより、またはポリマーの主鎖の一部を構成することによりポリマーの一部であっても良い。】

【請求項3】 前記ニトロキシル化合物は、式(Ia)で示される環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーであることを特徴とする請求項2記載の蓄電デバイス。

【請求項4】 蓄電デバイスは、正極、負極、および有機溶剤を含有する電解質を含み、前記ニトロキシル化合物が電解質に溶解しないことを特徴とする請求項2または3記載の蓄電デバイス。

【請求項5】 前記ニトロキシル化合物は、下記式

(1)で示される2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、式(2)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および式(3)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれる少なくとも一つの環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーである請求項3記載の蓄電デバイス。

【化3】

動車用電源として開発が進められている。しかしながら、エネルギー密度が小さいため、小型化が困難であり、携帯電子機器に利用されることはなかった。また、容量が不足するため電気自動車に広く搭載されることもなかった。

【0005】 鉛蓄電池は、電気二重層キャパシタと同様、大電流を流すことが可能であり、サイクル特性も優れていることから、自動車用補助電源として広く利用されている。しかしながら電圧が低く、エネルギー密度が小さいため、モーター駆動を電力で行う電気自動車に利用されることはなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、リチウムイオン二次電池は大電流での使用が困難であり、電気二重層キャパシタや鉛蓄電池では、小型電子機器に必要なエネルギー密度が得られない。即ち、携帯電子機器や電気自動車に用いることのできる蓄電デバイスとして、様々な蓄電デバイスの提案がなされているにもかかわらず、エネルギー密度が高く、大電流を流すことのできる蓄電デバイスは未だ得られていなかった。

【0007】 本発明は、エネルギー密度が高く、大電流での使用が可能である新規な蓄電デバイスを提供すること

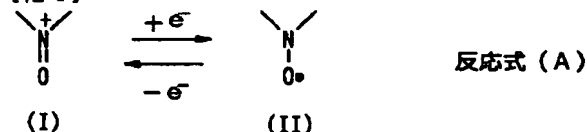
を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化状態において式(I)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において式(II)で示されるニトロキシラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式(A)で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイスに関する。

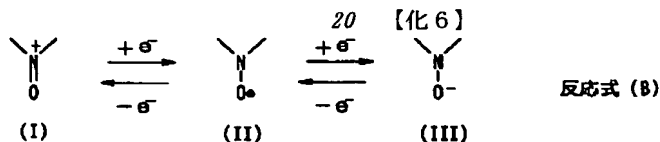
【0009】

【化4】



前記ニトロキシル化合物は、酸化状態において一般式(Ia)で示される環状構造を含む化合物であることが好ましい。

【0010】



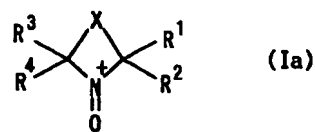
本発明では、その中でも式(I)と(II)の間の反応を正極の電極反応として用いて、それに伴う電子の蓄積と放出により蓄電デバイスとして機能させるものである。この酸化還元反応は、有機化合物の構造変化を伴わない反応機構であるため反応速度が大きく、従って本発明の蓄電デバイスは一度に大きな電流を流すことが可能である。

【0014】ここで蓄電デバイスとは、少なくとも正極と負極を有し、電気化学的に蓄えられたエネルギーを電力の形で取り出すことのできるデバイスである。蓄電デバイスとして、一次電池および充放電可能な二次電池；キャパシタおよびコンデンサ等の電気容量デバイス；その他電気化学的なスイッチング素子を挙げることができる。

【0015】従来の金属酸化物等を正極に用いた電池では、一度に大電流を流すことができなかったため、キャパシタ等の電気容量デバイスとしての利用は困難であったが、本発明の蓄電デバイスは、従来、電気二重層キャパシタが用いられていたバックアップ電源、電気自動車用電源等のキャパシタ、さらには電子機器用のコンデンサとしても用いることができる。さらに、速い充放電特性を利用して、例えば蓄電状態をON状態、放電状態をOFF状態として用いる電気化学的スイッチングとしての用途も可能である。

【0016】尚、蓄電デバイスにおいて正極とは、酸化還元電位が高い電極のことであり、負極とは逆に酸化還

【化5】



式(Ia)中、R¹~R⁴はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を表し、Xは5~7員環を形成する2価の基を表す。ここで、式(Ia)は、それ自体低分子化合物であっても良いし、またXがポリマーの側鎖の一部を構成することにより、またはポリマーの主鎖の一部を構成することによりポリマーの一部であっても良い。

【0011】特に、前記ニトロキシル化合物が、式(Ia)で示される構造を側鎖に含むポリマーであることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】ニトロキシル構造は、反応式(B)で示されるように、電子の授受により式(I)~(III)の状態を取りうる。

【0013】

【化6】

【0017】本発明では、ニトロキシル構造は、酸化状態において式(Ia)で示される環状ニトロキシル構造が好ましい。還元状態においては、式(Ia)のニトロキシル部分が式(II)のニトロオキシラジカル構造となっている。

【0018】R¹~R⁴としては、特に直鎖状のアルキル基が好ましく、ラジカルの安定性の点で特にメチル基が好ましい。

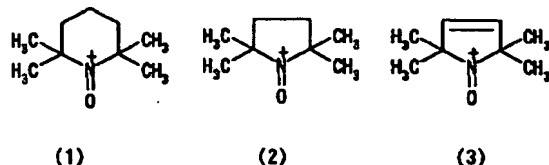
【0019】基Xにおいて環員を構成する原子は、炭素、酸素、窒素、および硫黄からなる群より選ばれる。基Xとして、具体的には、-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH=CHCH₂-, -CH=CHCH₂CH₂-, -CH₂CH=CHCH₂-が挙げられ、その中で、隣接しない-CH₂-は、-O-, -NH-または-S-によって置き換えられていてもよく、-CH=は-N=によって置き換えられていてもよい。また、環を構成する原子に結合した水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、=O、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基等により置換されていてもよい。

【0020】特に、好ましい環状ニトロキシル構造は酸化状態において、式(1)で示される2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、式(2)で示される2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および式(3)で示される2, 2, 5, 5-

テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれるものである。

【0021】

【化7】

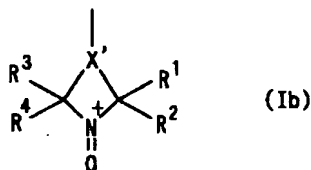


式(Ia)で示される環状構造は、それ自体低分子の化合物であっても、ポリマーの一部を構成していてもよい。ポリマーの一部を構成するときは、側鎖に存在していても、主鎖の一部を構成してもどちらでもよい。合成等の容易さから側鎖に存在している方が好ましい。

【0022】側鎖に存在するときは、式(Ib)に示すように、基X中の環員を構成する $-CH_2-$ 、 $-CH=$ または $-NH-$ から水素を取った残基X'によってポリマーに結合している。

【0023】

【化8】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同義である。)

そのとき、用いられるポリマーとしては特に制限はなく、どのようなものであっても、式(Ia)の環状構造が側鎖に存在していればよい。

【0024】具体的には、次に挙げるポリマーに、式(Ib)の基が付加したもの、またはポリマーの一部の原子または基が式(Ib)の基によって置換されたものを挙げることができる。いずれの場合も、式(Ib)の基が直接ではなく、適当な2個の基を中間に介して結合していてもよい。

【0025】例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリデセン、ポリドデセン、ポリヘプテン、ポリイソブテン、ポリオクタデセン等のポリアルキレン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン等のジエン系ポリマー；ポリ(メタ)アクリル酸；ポリ(メタ)アクリロニトリル；ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリメチル(メタ)アクリルアミド、ポリジメチル(メタ)アクリルアミド、ポリイソプロピル(メタ)アクリルアミド等のポリ(メタ)アクリルアミド類ポリマー；ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート等のポリアルキル(メタ)アクリレート類；ポリフッ化ビニリデン、ポリテト

ラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー；ポリスチレン、ポリブロモスチレン、ポリクロロスチレン、ポリメチルスチレン等のポリスチレン系ポリマー；ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン等のビニル系ポリマー；ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブテンオキサイド、ポリオキシメチレン、ポリアセトアルデヒド、ポリメチルビニルエーテ

10 ル、ポリプロピルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリベンジルビニルエーテル等のポリエーテル系ポリマー；ポリメチレンスルフィド、ポリエチレンスルフィド、ポリエチレンジスルフィド、ポリプロピレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテトラフルフィド、ポリエチレントリメチレンスルフィド等のポリスルフィド系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンパラフェニレンジアセテート、ポリエチレンイソプロピリデンジベンゾエート等のポリエステル類；ポリトリメチレンエチレンウレタン等のポリウレタン類；ポリエーテルケトン、ポリアリルエーテルケトン等のポリケトン系ポリマー；ポリオキシイソフタロイル等のポリ無水物系ポリマー；ポリエチレンアミン、ポリヘキサメチレンアミン、ポリエチレントリメチレンアミン等のポリアミン系ポリマー；ナイロン、ポリグリシン、ポリアラニン等のポリアミド系ポリマー；ポリアセチルイミノエチレン、ポリベンゾイルイミノエチレン等のポリイミン系ポリマー；ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズイミド、ポリピロメルイミド等のポリイミド系ポリマー；ポリアリレン、ポリアリレンアルキレン、ポリアリレンアルケニレン、ポリフェノール、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサジン、ポリベンゾキサゾール、ポリカルボラン、ポリジベンゾフラン、ポリオキシイソインドリン、ポリフランテトラカルボキシル酸ジイミド、ポリオキサジアゾール、ポリオキシンドール、ポリフタラジン、ポリフタライド、ポリシアヌレート、ポリイソシアヌレート、ポリピペラジン、ポリピペリジン、ポリピラジノキノキサラン、ポリピラゾール、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリピロメリチミン、ポリキノン、ポリピロリジン、ポリキノキサリン、ポリトリアジン、ポリトリアゾール等のポリアロマティック系ポリマー；セルロース等の多糖類；ポリジシロキサン、ポリジメチルシロキサン等のシロキサン系ポリマー；ポリシラン系ポリマー；ポリシラザン系ポリマー；ポリホスファゼン系ポリマー；ポリチアジル系ポリマー；およびポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の共役系ポリマーを挙げることができる。

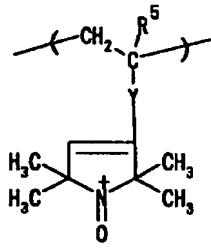
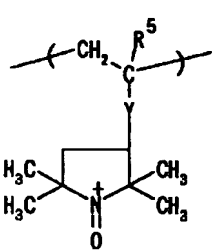
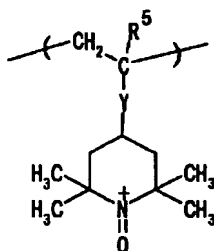
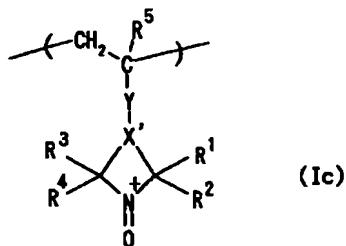
50 【0026】この中で、主鎖が電気化学的な耐性に優れ

ている点で、ポリアルキレン系ポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリルアミド類ポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート類、ポリスチレン系ポリマーが好ましい。主鎖とは、高分子化合物中で、最も炭素数の多い炭素鎖のことである。

【0027】この中でも、酸化状態で式(Ic)で示される単位を含むことができるように、ポリマーが選ばれることが好ましい。

【0028】

【化9】



式(4)～(6)において、Yとしては、特に-COO-および-CONR⁶-が好ましい。

【0031】本発明において、式(Ib)の基が、側鎖のすべてに存在しなくても良い。例えばポリマーを構成する単位のすべてが式(Ic)で示される単位であっても、または一部が式(Ic)で示される単位であってもいずれでもよい。ポリマー中にどの程度含まれるかは、目的、ポリマーの構造、製造方法に異なるが、わずかでも存在していれば良く、0.1重量%以上、通常1重量%以上、特に10重量%以上が好ましい。ポリマー合成に特に制限が無く、またできるだけ大きな蓄電作用を得たい場合には、50重量%以上、特に80重量%以上が好ましい。

【0032】このようなポリマーを合成するには、例えば式(IV)で示されるモノマーを単独重合またはアルキルアクリレート等の共重合しうるモノマーとの共重合によりポリマーを得た後、-NH-部分を酸化して-N(O·)-に転換することで、酸化状態において式(Ic)で示される単位を有するポリマーを得ることができる。

【0033】

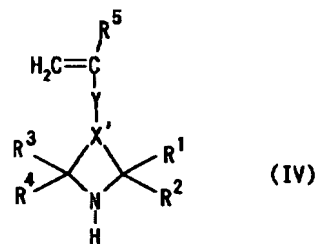
【化11】

ここで、R⁵は、水素またはメチル基である。Yは特に限定はないが、-COO-、-COO-、-CONR⁶-、-O-、-S-、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアリーレン基、およびこれらの基の2つ以上を結合させた2価の基を挙げることができる。R⁶は、水素または炭素数1～18のアルキル基を表す。

【0029】式(Ic)で表される単位で、特に好ましいものは、次の式(4)～(6)で表されるものである。

【0030】

【化10】



また、例えば、メタクリル酸等を重合してベースとなるポリマーを合成した後に、高分子反応により式(Ib)で示される基(あるいはNOラジカルに酸化される前の-NH-を有する基)を導入しても良い。

【0034】本発明の蓄電デバイスが溶剤を含む電解質を有するときは、ニトロキシル化合物が電解質に溶解しないこと、即ち、耐久性が高いことが好ましい。従って、式(Ia)の環状ニトロキシル構造を含むポリマーの分子量は特に制限はないが、電解質に解けないだけの分子量を有していることが好ましく、これは電解質中の有機溶媒の種類との組み合わせにより異なる。一般には、分子量1,000以上であり、好ましくは10,000以上、特に100,000以上である。本発明では、粉体として正極に混合することができるので、分子量はいくら大きくてもよい。一般的には分子量5,000、000以下である。また、式(Ia)の環状ニトロ

キシル構造を含むポリマーは、架橋していてもよく、それにより電解質に対する耐久性を向上させることができる。

【0035】式(I)のニトロキシルカチオンは、通常、電解質のアニオンで安定化されている。具体的には PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、イミド系電解質塩アニオン、メチド系電解質塩アニオン等を挙げることができる。

【0036】正極中におけるニトロキシル化合物の主要な機能は、蓄電に寄与する活物質としての役割である。従って、従来の蓄電デバイス、例えば従来の電池の正極活物質の全量を本発明で規定するニトロキシル化合物に置き換えることができる。また、従来の活物質の一部を置き換えても、それだけ大電流を流せることになるので、活物質全体における量は特に制限はない。活物質全体に対して、0.1重量%以上であればそれだけ効果があり、10重量%以上であれば十分に効果が見られる。さらに、できるだけ大きな蓄電作用を得たい場合には、50重量%以上、特に80重量%以上であり、100重量%とすることも好ましい。このニトロキシル化合物は、炭素や水素、窒素、酸素など、原子量の小さい元素を構成要素としているため、少ない重量で多くの電荷を蓄電することが可能である。そのため高エネルギー密度蓄電デバイスが実現される。

【0037】従来の活物質としては、公知のものが用いられるが、例えば LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいは $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等の金属酸化物を挙げることができる。

【0038】また、正極中には活物質に加えその他の構成成分として、従来公知のものを含有することができる。このようなものとして、例えば、導電補助剤として活性炭やグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が挙げられる。また、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアイミド等の樹脂を挙げることができる。その他ジスルフィド化合物や触媒効果を示す化合物、イオン導電性高分子等を適宜含有しても良い。

【0039】ニトロキシル化合物がポリマーであるとき、ポリマーの主鎖の種類、環状ニトロキシル構造が付加されている側鎖の種類、または環状ニトロキシル構造を有していない側鎖の種類等によっては、バインダーの機能を兼ねることができる。その場合、従来のバインダーの使用が不要になったり、従来のバインダーの使用量を減らすことができる。あるいは、従来の活物質をそのまま使用し、バインダーとして環状ニトロキシル構造を有するポリマーを用いても良く、その場合にはバインダ

ーに相当する量が活物質としても機能することになるので、それだけ高容量化を図ることができる。

【0040】また、ポリマーの主鎖がポリアセチレン、ポリアニリン等の導電性ポリマーからなり、その側鎖に環状ニトロキシル構造が存在する場合には、環状ニトロキシル構造を有するポリマーが導電補助剤を兼ねることができる。この場合、従来の導電補助剤の使用が不要になったり、従来の導電補助剤の使用量を減らすことができる。あるいは、従来の活物質をそのまま使用し、導電補助剤として環状ニトロキシル構造を有するポリマーを用いても良く、その場合には導電補助剤に相当する量が活物質としても機能することになるので、それだけ高容量化を図ることができる。

【0041】また、ニトロキシルカチオン構造は、例えば電解質中に含まれる水、アルコール等の不純物を不活性化する働きもあると考えられ、蓄電デバイスの性能劣化を抑制する働きもしている。

【0042】いずれの場合も、ニトロキシル化合物がポリマーである場合には、有機溶媒等を含む電解質に対する溶解性が低く、耐久性が高いために特に効果が大い。

【0043】本発明の蓄電デバイスは、上述の正極と共に、少なくとも負極、好ましくは電解質を有している。その構造の1例を図1に示す。図に示された蓄電デバイスは負極3と正極5とを電解質を含むセパレータ4を介して重ね合わせた構成を有している。しかし本発明における蓄電デバイスは、少なくとも負極3、正極5を構成要素とする蓄電デバイスであるため、負極集電体1、絶縁パッキン2、セパレータ4、正極集電体6は必ずしも必要ではない。

【0044】蓄電デバイスの形状は、公知の形状を用いることができる。蓄電デバイス形状の例としては、電極の積層体あるいは巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、あるいはラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられる。

【0045】負極としては、蓄電デバイス電極材料として従来公知のものが利用できる。例えば、活性炭やグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、リチウム金属またはリチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、その他各種の金属単体または合金、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を用いることができる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアイミド等の樹脂バインダ、その他ジスルフィド化合物や触媒効果を示す化合物、イオン導電性高分子等を適宜含有させることができる。

【0046】負極集電体1および正極集電体6の材質と

しては、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金、ステンレス、炭素素材等を挙げることができる。また、形状としては、箔や平板、メッシュ状のものを用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。また、本発明における蓄電デバイスには、負極3および正極5の電氣的接触を防ぐ目的で、多孔質フィルムからなるセパレータや不織布を用いることができる。一方、負極集電体1と正極集電体6の電氣的接触を防ぐ目的で、プラスチック樹脂からなる絶縁パッキン2を用いることができる。

【0047】本発明の蓄電デバイスは、電解質を用いることができる。電解質は、負極と正極との間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ の電解質イオン伝導性を有している。本発明における電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、もしくは硫酸水溶液や水などが挙げられる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。特に、有機溶媒を用いるときに、ポリマーであるニトロキシル化合物を用いることにより耐久性を向上させることができる。

【0048】また、電解質塩としては、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBr 、 LiCl 、 LiF 等が挙げられる。

【0049】図1に示した蓄電デバイスの構造では、セパレータ4に電解質を含ませて使用される。

【0050】また、電解質として固体電解質を用いても良い。これら固体電解質のうち、有機固体電解質材料としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。これらの高分子材料は、電解液を含ませてゲル状にして用いても、また高分子物質のみをそのまま用いても良い。一方、無機固体電解質としては、 CaF_2 、 AgI 、 LiF 、 β -アルミナ、ガラス素材等が挙げられる。このような固体電解質を用いるときは、セパレータは使用しなくてもよい。

【0051】正極の製造方法としては従来公知の方法を用いることができる。例えば、構成要素に溶剤を加えス

ラリー状にして電極集電体に塗布する方法、バインダ樹脂を加えて圧力をかけて固める方法、熱をかけて焼き固める方法などが挙げられる。その際、ニトロキシル化合物は、均一に正極中に分散していることが好ましく、溶剤に不溶であるときは粉碎して使用することが好ましい。

【0052】正極を製造する際に用いるニトロキシル構造としては、式(11)で示されるラジカルを持つ還元状態のものでも、式(1)で示されるカチオンを持つ酸化状態のものでも良い。

【0053】

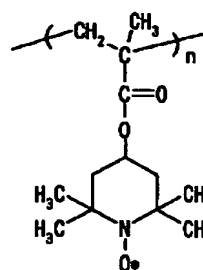
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0054】＜環状ニトロキシル構造含有ポリマーの合成例＞還流管を付けた100mlナスフラスコ中に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン メタクリレート モノマー20g (0.089mol)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン80mlに溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.29g (0.00187mol) (モノマー/AIBN=50/1)を加え、アルゴン雰囲気下75~80℃で攪拌した。6時間反応後、室温まで放冷した。ヘキサン中でポリマーを析出させて濾別し、減圧乾燥してポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン メタクリレート)18g (収率90%)を得た。

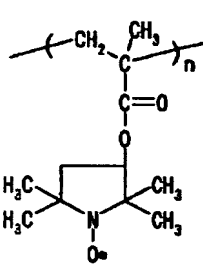
【0055】次に、得られたポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン メタクリレート)10gを乾燥ジクロロメタン100mlに溶解させた。ここへm-クロロ過安息香酸15.2g (0.088mol)のジクロロメタン溶液100mlを室温にて攪拌しながら1時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌後、沈殿したm-クロロ安息香酸を濾別して除き、濾液を炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後、ジクロロメタンを留去した。残った固形分を粉碎し、得られた粉末をジエチルカーボネート(DEC)で洗浄し、減圧下乾燥させて、下記式(7)で示されるポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシ メタクリレート)(PTME)7.2gを得た(収率68.2%、茶褐色粉末)。得られた高分子の構造はIRで確認した。また、GPCにより測定した結果、重量平均分子量 $M_w=89000$ 、分散度 $M_w/M_n=3.30$ という値が得られた。ESRスペクトルにより求めたスピン濃度は $2.51 \times 10^{21} \text{ spin/g}$ であった。これはポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン メタクリレート)のN-H基が、N-Oラジカルへ100%転化され、このポリマーのすべてのモノマー単位がラジカルを有すると仮定した場合のスピン濃度と一致する。

【0056】同様に、下記式(8)で示されるポリ(2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシ メタクリレート)、式(9)で示されるポリ(2, 2, 5,

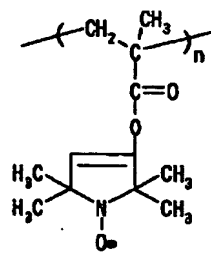
5-テトラメチルピロリノキシ メタクリレート)を合成した。



(7)



(8)



(9)

<実施例1>合成した式(7)のポリメタクリレート25mgと、グラファイト粉末200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合した。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸して、厚さ215μmの薄型電極板を得た。薄型電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜ぬき、蓄電デバイス用電極として成型した。電極の総重量は14.4mgであり、これには1.44mg(10重量%)の式(7)のポリメタクリレートが含まれる。電極の嵩密度は0.533g/cm³であった。

【0058】次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液(混合比3:7)を用いた。電解液を含浸させた電極を、正極集電体上に置き、その上に同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極となるリチウム金属板を積層し、絶縁バッキンで被覆された負極集電体を重ね合わせた。こうして作られた積層体を、かしめ機によって圧力を加え、密閉型のコイン型蓄電デバイスを得た。

【0059】以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.7Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2,2,6,6-テトラメチルピロリノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオンPF₆⁻によって安定化されている。

【0060】同様にして蓄電デバイスを作製し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく1mAの定電流である。その場合の充電および放電曲線を図2に示す。放電時において、3.6V付近に電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する

【0057】

【化12】

る還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例1による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。

【0061】本実施例1で測定された蓄電デバイスの容量は、正極1gあたり5.56mAh、ポリメタクリレート1gあたり55.6mAhであった。この容量は高分子の理論容量の50%に相当する。

【0062】同様にして蓄電デバイスを作製し、1mAでの充電および放電を繰り返した。充電は4.0V、放電は3.0Vになるまで行った。サイクルを100回繰り返した場合の放電容量の変化を図3に示す。充放電を繰り返しても容量は減少しなかった。すなわちこの蓄電デバイスは、長期繰り返し充放電が可能であることが分かった。

【0063】さらに同様にして蓄電デバイスを作製し、放電レート1C、2C、5C、10Cおよび30Cで充放電を行った際の、放電曲線を図4に示す。充電は4.2V、放電は2.5Vになるまで行った。本発明における蓄電デバイスは、放電レート30C(2分でフル充電、フル放電)の場合でも、放電レート1C(1時間でフル充電、フル放電)の場合の70%の容量を示すことが分かった。すなわちこの結果は、本実施例による蓄電デバイスが、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことを示している。

【0064】<比較例1>本発明における実施例の比較として、環状ニトロキシル構造をもつ有機高分子化合物を正極中に含まない蓄電デバイスを作製した。まず、グラファイト粉末225mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合する。それ以降は、実施例1と同様の方法で電極を作製し、実施例1と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

【0065】以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.9Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了し、その直後に同じく1

mAの定電流で放電を行った。その結果を図2に示す。蓄電デバイスの電圧は、だらだらとほぼ直線的に推移し、実施例1で確認された電圧平坦部は確認されなかった。だらだらと推移する電圧は、グラファイト粉末表面に蓄えられる電気二重層成分の電位と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当すると思われる。しかしその容量は小さく、正極1gあたり0.64mAhであった。

【0066】＜実施例2＞合成した式(8)で示されるポリメタクリレート25mgと、グラファイト粉末200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合した。それ以降は、実施例1と同様の方法で電極を作製し、実施例1と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

【0067】以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.7Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオンPF₆⁻によって安定化されている。

【0068】同様にして蓄電デバイスを作製し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく1mAの定電流である。その結果、放電時において電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例2による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。

【0069】また、本実施例2により得られた蓄電デバイスは、正極1gあたり5.61mAh、ポリメタクリレート1gあたり56.1mAhの容量を持つことが分かった。また、実施例1と同じように、長期繰り返し充放電が可能であり、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことが確認された。

【0070】＜実施例3＞合成した式(9)で示されるポリメタクリレート25mgと、グラファイト粉末200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合した。それ以降は、実施例1と同様の方法で電極を作製し、実施例1と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて蓄電デバイスを組み立てた。

【0071】以上のように作製した蓄電デバイスの平衡電位は2.7Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオンPF₆⁻によって安定化されている。

【0072】同様にして蓄電デバイスを作製し、1mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく1mAの定電流である。その結果、放電時において電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウム金属のイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例3による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。

【0073】本実施例3により得られた蓄電デバイスは、正極1gあたり56.9mAh、ポリメタクリレート1gあたり5.69mAhの容量を持つことが分かった。また、実施例1と同じように、長期繰り返し充放電が可能であり、大電流で充放電した場合でも、特性が劣化しにくいことが確認された。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギー密度で大電流を流すことのできる蓄電デバイスを提供することができる。また、ニトロキシル化合物がポリマーであるときは、特に高い耐久性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】蓄電デバイスの構成の一例を示す概観図である。

【図2】実施例1および比較例1で測定した蓄電デバイスの初回充放電曲線図である

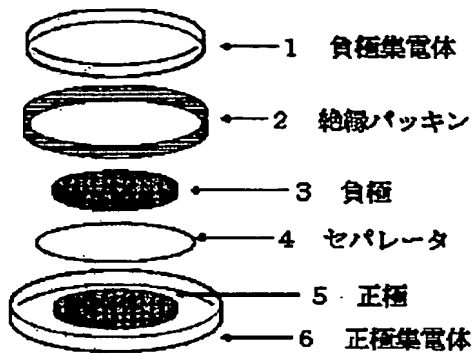
【図3】実施例1で測定した蓄電デバイス放電容量の充放電サイクル依存性を示す図である。

【図4】実施例1で測定した蓄電デバイス放電曲線の充放電レート依存性を示す図である。

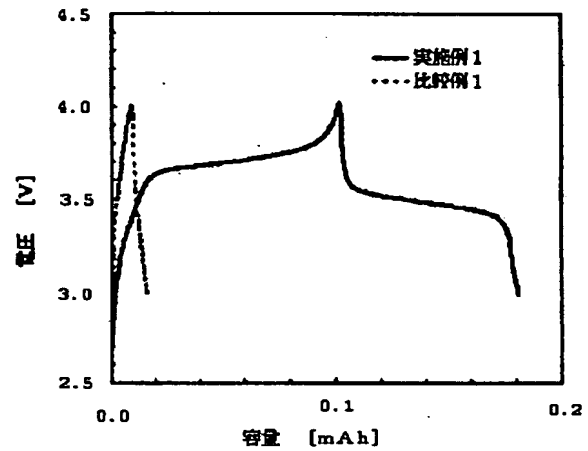
【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

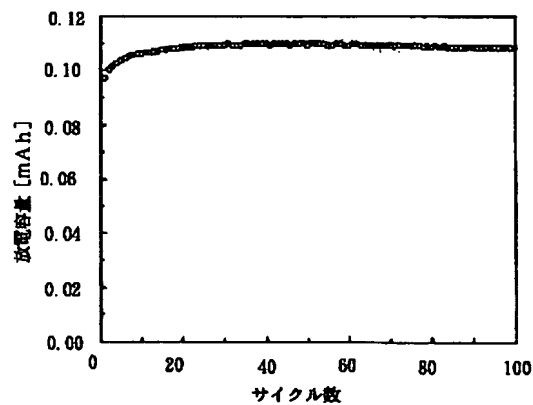
【図1】



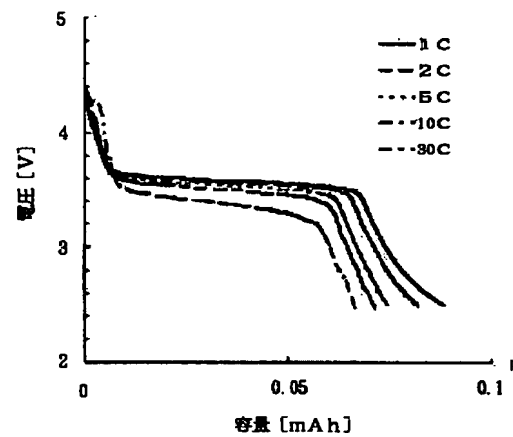
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 G 9/042

H 0 1 M 10/40

Z

H 0 1 M 4/02

6/16

Z

10/40

H 0 1 G 9/04

3 3 1

// H 0 1 M 6/16

9/02

3 1 1

(72) 発明者 佐藤 正春

(72) 発明者 森岡 由紀子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 入山 次郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AL08P BC65P CA01 CA31
DA56 HA01 HC36 HD01 HE05
HE14 JA45
5H024 AA09 AA12 FF31
5H029 AJ02 AJ03 AK16 AL12 AM03
AM05 AM07 BJ03 BJ12 HJ02
5H050 AA02 AA08 BA16 CA20 CA25
CB12 FA02 HA02